

「人工光合成系」を用いる 太陽エネルギーの化学的変換 ～構想と研究の概観～

今 村 昌*

太陽エネルギーは、石油・石炭・原子力などに代って実用化が望まれる無公害エネルギーである。太陽エネルギーは、熱および電気にも変換することができるが、燃料となる化学物質に変換すれば、貯蔵し運搬することが可能である。化学的変換の基本原理は植物のもつ光合成の機能であり、1974年の「石油危機」を契機として、全世界の多くの化学者がこの原理に従って水を太陽光を用いて分解し、水素を作る研究を開始した。まだ実用化の域には達していないが、表面活性分子の二分子膜、および半導体微粒子を用いる「人工光合成系」構築に関する研究の概略を解説する。あわせて、太陽エネルギー利用の意義についても考察し、荒廃に瀕している地球上の環境を救うために、とるべき方策を考える一助としたい。

I はじめに

1974年に起った、アラブ産油国の突然の出荷制限に起因する、いわゆるオイル・ショックは、石油をほとんど100%海外の産油国に依存するわが国だけではなく、すべての先進工業諸国に悪夢のように襲いかかった。この石油危機を契機にして、省エネルギーの対策とともに、代替エネルギーの探究が各国で始められた。このような政治的要因がなくても、エネルギー源として大量に消費されつづける石油資源は、いずれ枯渇する運命にあることは明らかである。オイル・ショックは、石油に依存しつづけた人類に

対する警鐘でもあった。

わが国についていえば、石油危機に直面した企業は省エネルギー対策を徹底的に追求し、一方では原子力発電量を、1986年には全電力の25%にまで増やして対処した。この結果、わが国の石油輸入量は、1986年には1975年にくらべて26%減少している。しかし、果してこれでよいのだろうか。

原子力発電では、比較的少量の濃縮ウラン-235から大量の電力が得られる。その発電コストは、1988年末の資源エネルギー庁の資料によれば1 kWh 当り約9円で、石油・石炭・LNG火力発電(10—11円)に比肩し、水力発電(13円)に比べて低廉とされている。しかし、米国のThree Mile 島やソ連のChernobylの発電所の人為的事故の発生は、飛散する放射性物質による直接的な危害と、予想される遺伝的障害に対する恐怖をひき起こし、世界的な反対運動にまで発展している。また、原子炉から出る放射性廃棄物の処理についても多くの問題が残されており、原子力が人類と共存できるエネルギー源になるためには、解決されなければならないことがあまりにも多い。

石油の国際価格は、石油生産国機構(OPEC)内の足並みの乱れもあって最近はかなり下落し、わが国では円レートの高騰もあって、かつてのエネルギー危機感次第に薄れ、代替エネルギーに対する要望もそれに従って小さくなっている。

この現状をこのまま放置しておいてよいのだ

* 東京情報大学教授

表1 1984年の一日当たりの石油製品消費量(単位 1000バレル)*1

国名	人口(百万人)*2	ガソリン	灯油	その他	計	1年1人当たり
アメリカ	241.60	6,717	1,291	7,718	15,726	23.8
日本	121.49	620	505	3,453	4,578	13.8
中国	1,072.22	240	300	1,180	1,720	0.59
インド	766.14	77	129	557	763	0.36
韓国	41.57	15	46	527	587	5.15
インドネシア	166.94	65	140	275	480	1.05
タイ	52.09	40	25	168	233	1.63
世界計	4,917	15,182	4,816	39,705	59,702	4.43

*1 アメリカ・エネルギー省の資料から抜粋

*2 1986年の推定値(理科年表1989)

ろうか。石油資源はいつまでもわれわれが手に入れることができるものなのだろうか。わが国の1988年11月の灯油販売量は327万5000klで、前年同月比36.2%の増加を示している。ガソリンも同様である。高級車の売れ行きが増加すれば、ガソリンの消費量も増加する。自動車の高温になったエンジン内部では、空気中の窒素と酸素が反応して二酸化窒素がつくられる。二酸化窒素は光化学スモッグや呼吸器疾患を引き起こすが、この高濃度領域が首都圏ではいちぢるしく拡大していることに注目しなければならない。石油の燃焼によってできる二酸化炭素の濃度も年々増加しているが、この結果地球の熱平衡が乱れ、いわゆる温室効果(greenhouse effect)をもたらすと警告されている。

石油消費量の増加は、先進工業国だけの問題ではない。1984年の統計(表1)によれば、NIESの一員である中国における1人当りの石

油製品消費量は、米国の40分の1、日本の23分の1に過ぎないが、人口の急増(中国の人口は現在の11億から2050年には15.5億になると推定されている)と急激な近代国家への発展によって、その石油消費量は近い将来爆発的に増えるのは火を見るより明らかである。そのほかのNIES、Near NIES 諸国(タイ、マレーシア)についても同様なことが言える。(表2)

米国の雑誌「Time」が、1988年の“Planet of the Year”に「危機にさらされた地球」(Endangered Earth)を選んだのも当然であろう。人類は、一刻も早く、石油依存から少しずつでも脱却しなければならない。このためには、原子炉に比べてはるかに優れている核融合の利用が、まだ少なくとも40ないし50年先であることが明らかになったいま、地球上の生物の、共通した唯一のエネルギー源である太陽にその解決策を求めなければならない。

筆者は化学者の一人として、太陽エネルギーを化学エネルギーに変換する研究の一部に、ここ十数年たずさわってきた。本稿では、この経験にもとづいて、太陽エネルギーを用い、無限にある水から無公害燃料である水素を得ようとする化学者の研究の構想と現状の概略を、ごく平易な言葉を用いて解説する。

II 植物の光合成

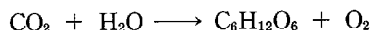
人間や動物は、水と空気と太陽光だけで生き

表2 アジアにおける人口増加の予測

年	100万人都市の数	
	南アジア	東アジア
1950	10	13
1985	49	43
2000	106	64
2025	192	104

AERA, 1989 No.1, p.18より

ることはできない。植物性食品をたべて脂肪や蛋白質をつくり、はじめて生長し生存することができる。植物性食品は、植物の葉の中で行われている光合成(photosynthesis)によってつくり出される。植物は、太陽の光を葉で吸収し、水と二酸化炭素から炭水化物(含水炭素または糖質とも言う)を合成する。この化学反応はつぎの式で表すことができる。



$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ はブドウ糖で代表される単糖であり、この分子が多数化学結合することによって澱粉やセルロースなどがつくられる。

光合成の反応をもっと具体的に示すと、たとえば1kgの水と1.2klの二酸化炭素があれば、植物は約1.6kgの単糖をつくり出すことができる。このとき6300kcalのエネルギーが太陽光によって供給されなければならない。

人間や動物は、こうして合成された炭水化物を食料とし、光合成によって水から発生する酸素を呼吸して体内で炭水化物を燃焼(酸化)させている。この体内の反応は上に挙げた光合成の逆反応であり、1.6kgの炭水化物を完全に消化すれば6300kcalのエネルギーが発生する。(40才台の成人が日常生活するのに必要なエネルギーは一日約2000kcalである。)

人間の誇る英知をもってしても、植物の葉が行なっている光合成を真似ることはできない。人間の知恵はいまだ、野の雑草の営みにも遠く及ばないのである。しかし、植物は炭水化物を合成するための水素を水から得ている。すなわち、太陽の光で水を還元しているのであって、炭水化物を合成する複雑な過程(Calvin-Benson cycle)を真似ることはできないにしても、その前の過程、すなわち太陽の光によって水を還元して水素を得ることができれば、化石燃料に代わる有力なエネルギー源を手に入れることができるのである。このように、最初の過程だけでも植物の真似をしようというのが「人工光合成」(artificial photosynthesis)の構想である。

人工光合成系をつくるためには、植物の葉の

中の反応機構を知らなければならないが、これについては後述することにして、つぎには太陽エネルギーの特性と、地球上における収支を考えてみる。

III 太陽エネルギー

1. 太陽常数と地球上の収支

太陽は地球から1億5000万kmのかなたにある巨大な核融合炉である。その寿命は100億年といわれているが、誕生以来現在まで約50億年を経過していると推定されるので、あと約50億年の余命をもっている。したがって、数百、数千年という時間のスケールでは、放射される放射線、光、熱線の量は一定であると考えてよい。

太陽から放射されるエネルギーは、光に対して垂直な地球上の平面1cm²当たり1.940cal/minで、この値を太陽常数(solar constant)と呼んでいる。¹⁾

太陽常数に地球(半径 6.38×10^8 cm)の断面積を乗ずると、地球に送られる太陽エネルギーの総量(1.3×10^{21} kcal/year)が求められるが、大気や雲などによる吸収、散乱を考慮に入れると、実際にはこの量の約半分、すなわち 6.5×10^{20} kcal/yearになると推定される。

地球上に達する太陽エネルギーのうち約0.1%(7×10^{17} kcal/year)は植物の光合成に用いられ、化学エネルギーに変換される。残りの99.9%のエネルギーは、地球から反射、放熱などによって宇宙空間に戻され、これによって地球全体が常に一定の温度に保たれるのである。もしこの放熱を妨げるような二酸化炭素層が地球のまわりに形成されると、地球の収支バランスが乱され、地球の温度は次第に上昇する。これが温室効果である。

一方、世界の石油製品の総消費量 5.97×10^7 barrel/day(表1)を熱量に(1 barrel=159ℓ、石油1ℓ=9,400 kcalとして)換算すると、 3.3×10^{16} kcal/yearとなる。この量は、地球に到達する太陽エネルギーのわずか0.005%に過ぎない。

したがって、人間が石油から得ているエネルギーのかなりの部分を、仮に太陽に求めることができたとしても、これによって地球の熱平衡状態が変化するとは考えられない。

2. 地球上の太陽光スペクトル

太陽光は、いろいろな波長(λ)の光から構成される「白色光」であり、エネルギー量は波長によって異なる。晴天で、太陽がほぼ天頂近くにあるとき、地表に到達する太陽光エネルギーの波長に対する分布を示すのが図1のスペクトルである。生物にとって有害な、波長400 nm (400×10^{-9} m)以下の紫外線は、上空の酸素とオゾン層に吸収されるので、ほとんど地表には到達しない。フロンなどのクロロ・フロロ・カーボンの光分解によってオゾン層が破壊されると、紫外線強度が増え、生物は致命的損傷を

受ける。

波長が400–700 nmの光は、目に見える可視光であり、それより波長の長い光は赤外光(熱線)である。赤外光の一部は、大気中の水蒸気と二酸化炭素に吸収されるので、スペクトルにはそれに相当する谷が現われる。図1からわかるように、赤外光の全エネルギーは太陽エネルギーの半分以上を占めており、回転・振動エネルギーとして分子に吸収され、熱エネルギーに変換される。人類は昔からこの赤外光を熱源として利用し、現在でも太陽熱温水器のエネルギー源になっている。通産省の「サンシャイン計画」は、おもにこの赤外光のエネルギーを用いて、発電などの大規模エネルギー利用方法を開発しようとするものである。

赤外部の光を差し引いた残りの、全体の半分近くのエネルギーは、可視光と少量の紫外光であって、この短波長部の光が化学反応を引き起こすことができる。この波長領域の太陽光を用いるのが、太陽エネルギーの化学的変換であり、その代表的な例が植物の光合成である。

3. 光化学反応

光によって化学反応を起こす光化学反応では、基本的には化学反応に与える分子が光によってエネルギーを得なければならない。これが光の吸収である。分子をつくる原子団のまわりには多くの電子があるが、通常の状態ではこれらの電子は分子に特有の、量子化された一定のエネルギー準位にある。(図2の基底状態)電子の入っている被占軌道の上には、電子が入っていない空の軌道があるが、ここのエネルギー準位も量子化されている。

被占軌道のあるエネルギー準位 E_1 から空軌道の準位 E_2 へ電子が上昇するためには、このエネルギー差 $E_2 - E_1 = \Delta E$ のエネルギーが供給されなければならない。もしこの ΔE に相当するエネルギーが光によって与えられれば、電子は E_1 から E_2 に昇位する。これが光の吸収である。光のエネルギーは、光の振動数 ν に比例する。

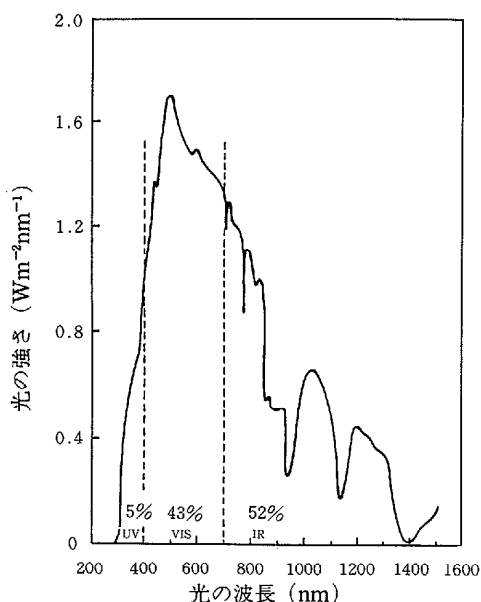


図1 晴天で太陽が天頂近くにあるときの、地表における太陽光のエネルギー分布スペクトル。波長の短い(<400nm、1 nmは1千万分の1 cm)紫外(ultraviolet)光の量はごくわずかで、残り約半分ずつが可視(visible)光と赤外(infrared)光である。

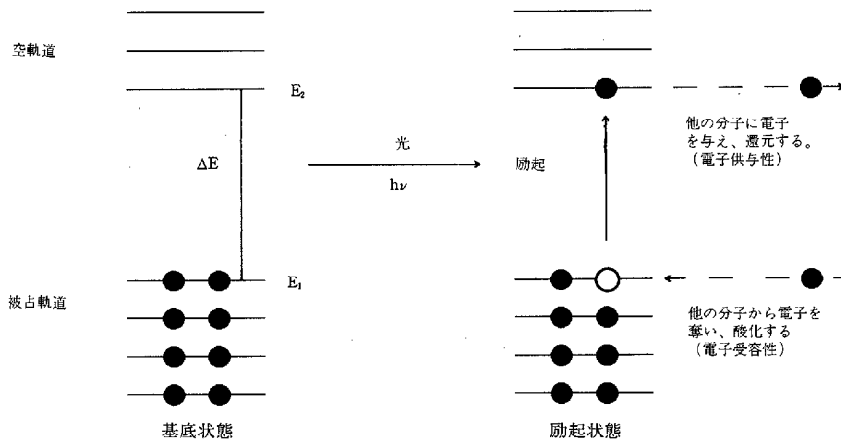


図2 分子のまわりの電子のエネルギー準位。室温の基底状態(左)にいる分子が、被占軌道と上の空軌道のエネルギー差 ΔE に等しいエネルギーの光を吸収すると、電子は上のエネルギー準位に励起される。電子を●、電子の抜けたあとの正電荷(正孔)を○で示してある。

($E = h\nu = hc/\lambda$, ここで h は Planck の 常数、 c は真空中の光速、 λ は波長である。)したがって、分子に固有の ΔE に応じて、相当する波長 λ の光を吸収する。電子が上のエネルギー準位に上った状態を励起状態 (excited state) という。

特定の波長の光を吸収して励起された電子は、このままでは間もなくもとのエネルギー準位に戻り、余分のエネルギーを熱または蛍光として発散する。しかし、もしこの励起分子の近くに、少し低い空のエネルギー準位をもつ分子が存在すると、その分子へ電子は移動することができ、励起分子は電子供与性をもつことになる。(図2参照)この電子移動によって励起分子は「酸化」され、電子が移った分子は「還元」される。また、励起分子に生じた正孔(電子が抜けたあとの正電荷)へは、他の分子から電子が流れ込むことができる。このとき励起分子は電子受容性を示し、正孔へ電子を与えた分子は「酸化」される。これが光化学反応の初期の過程である。

植物の光合成反応の反応分子である水と二酸化炭素は無色透明であり、太陽光の可視部領域(400—700 nm)の光を吸収しない。しかし、植

物はこの透明な水と二酸化炭素を太陽光で分解して光合成を行っている。その機作はどうなっているのだろうか。

IV 光合成の機作

高等植物の葉の中には、葉緑体膜につつまれた葉緑体があるが、その中にはシラコイドと呼ばれる袋状の膜が積み重なって存在する。図3にそのおおよその構成を示すように、シラコイド膜にはクロロフィル、カロチンなど多数のアンテナ色素と呼ばれる着色化合物がある。太陽光はこのアンテナ色素群によって集められ、直列に連結されている二つの反応中心P700およびP680に伝達される。²⁾

太陽エネルギーは単位面積当たりの強度が小さく、このために地球上の生物が安全に生存できるのであるが、これはまた同時に、太陽エネルギーの変換や利用に際して一つの大きな欠点にもなっている。植物は葉によって受光面を大きくし、光のエネルギーを反応中心に集中させることによってその欠点をおぎなっている。反応中心は、多くのクロロフィル分子の中から選

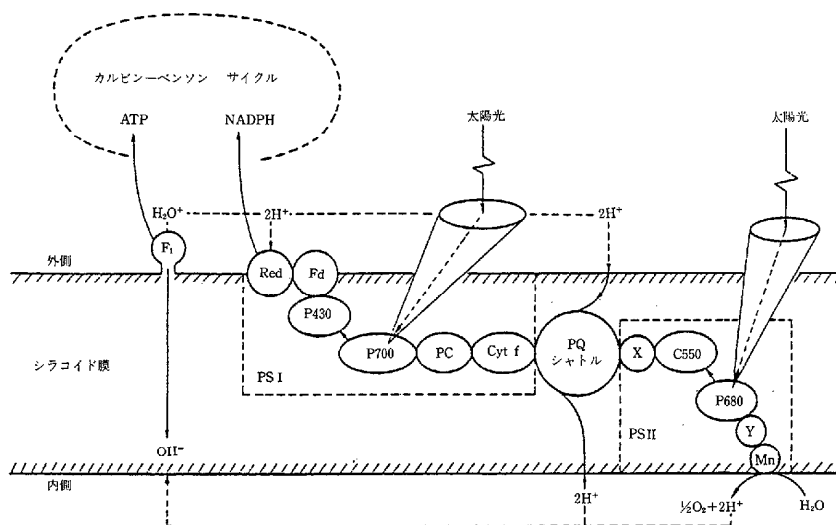
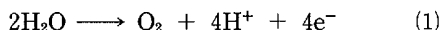


図3 高等植物の葉緑体中にある光化学系ⅠとⅡ。太陽光はアンテナ色素群によって集められ、エネルギーが反応中心ⅠとⅡに伝達される。このエネルギーによって、シラコイド膜の内側では水が酸化されて酸素が発生する。外側へ運ばれた電子により、カルビン・ベンソン回路を経て光合成が行なわれる。²⁾

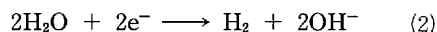
ばれた二つの分子によって構成されている。図4に示すのはP700に対して提案されている二つのモデルであり、二つのクロロフィルは弱い水素結合で結ばれている。二つのクロロフィルからできていることの実験的証明については後述する。

図3に示すように、二つの反応中心の周りには種々の電子伝達物質があって、それぞれ光化学反応系(PS)ⅠとⅡを構成している。これら二つのPSは互いに連結され、太陽光によって励起された反応中心の電子は、P680からP700へ一方方向に流れる。この二つのPSの協力によって、シラコイド膜の内側にあるマンガン原子を含む酵素の部分で水分子から4電子が奪われ、酸素が発生する。



このようにして電子はシラコイド膜の外側に達し、炭水化物を合成するCalvin - Benson cycleに入るのである。ここに到達した電子を、適当な触媒を用いて水と反応させれば水素が発

生する。



上述の機作からわかるように、光合成では太陽光はまずクロロフィルなどの色素(可視光を吸収する分子)に吸収され、励起された電子が放出される。水を酸化・還元するだけのエネルギーを得るために、植物は二つの光化学系を用いている。これは、エンパイアステート・ビル最上階に上るのに2台のエレベーターを用いるのに似ている。透明な、可視光を吸収しない水および二酸化炭素に代って光を吸収し、そのエネルギーを反応物質に与える役目をする物質を増感剤と呼んでいる。

植物の光合成のしくみはまことに精巧なものであり、化学者に多くのことを教えてくれる。しかし、その細部、たとえば水から一度に4個の電子を奪って酸素を発生させる部分の、マンガンを含む酵素系の構造と機能などについても未知なことが多い。光合成細菌には反応中心は一つしかないが、蛋白質を含むこの部分の構造を

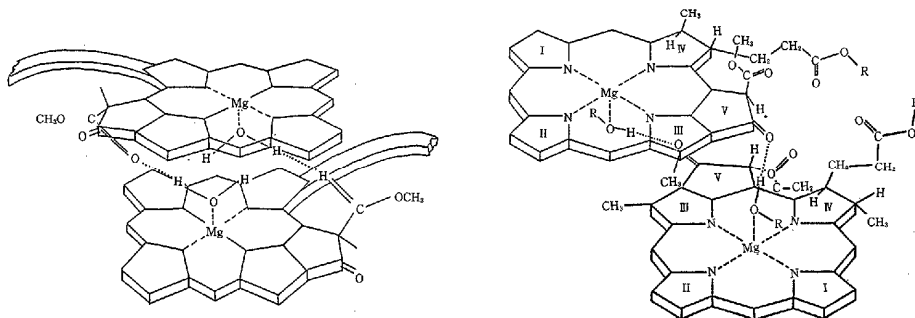


図4 光化学中心I (P700) のモデル。P700は、特別なクロロフィルa 2分子が、水素結合によって二量化したものである。左がKatz、右がFongのモデルである。

解析した西ドイツの J. Deisenhofer, R. Huber と M. Michel に1988年のノーベル化学賞が与えられたことをみても、現在われわれがもっている知識の程度がわかるのである。

光合成の心臓部分に当たる反応中心P700のモデルを図4に示したが、筆者のグループはクロロフィルa分子を用いて、試験管内でP700をつくることに成功し、二個のクロロフィルa分子が水素結合でゆるく結合していることを証明した。³⁻⁵⁾ P700の生成を示す吸収スペクトルを図5に挙げる。実験は、ホウレン草から抽出、精製したクロロフィルaを真空中でエタノール

処理し、3-メチルペンタン(有機溶媒)に溶解させる。この溶液の室温での吸収スペクトルは、長波長部では663 nm にピークをもっている。ところが、この溶液の温度を下げていくと、-33℃付近からこのピークは次第に低くなり、それと同時に新しく700 nm にピークをもつ吸収が現われてくる。-113℃になると最初の663 nm のピークは完全に消失し、706 nm にピークをもつ吸収だけが残る。P700とは「700 nm に吸収のピークをもつ pigment」を意味する。この706 nm にピークをもつ分子(これをS706と名付けた)は、温度を上げればもとのクロロフィルa

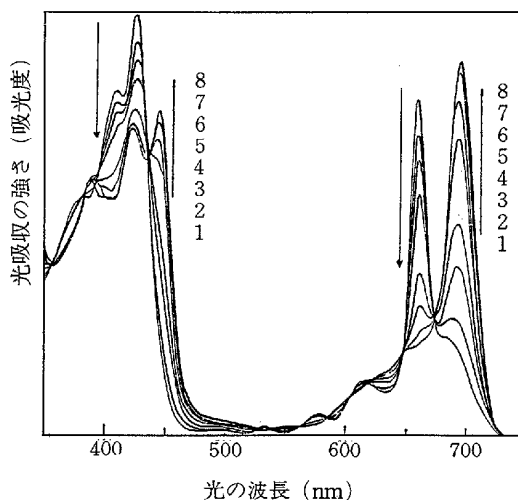


図5 クロロフィルaの吸収スペクトルの温度変化。³⁻⁵⁾ 3-メチルペンタン溶液中のクロロフィルaの吸収スペクトルは、室温から-33℃までは変化しないが、それ以下の温度では、新しい吸収帯が上向きの矢印のように成長し、もとの吸収帯は下向きの矢印に従って減衰する。1、-33℃；2、-54℃；3、-64℃；4、-73℃；5、-83℃；6、-94℃；7、-103℃；8、-113℃。

に可逆的に戻る。また、この低温溶液を放射線照射すると、S706の正に帯電したイオンが生成する。このイオンの電子スピン共鳴吸収は、S706が水素結合によってゆるく結合した二分子のクロロフィルaからできていることを示している。これらの結果から、S706は試験管内でできたP700であると結論した。

植物の行なっている光合成機能が細部にわたって明らかにならなくても、その原理がわかれば人工的な光合成系をつくることができるであろう。この人工系に、植物と同じ物質を用いることはできない。植物は自分自身でクロロフィルなどすべてのものを合成し、壊れれば修復する。われわれは光合成の原理を真似て、もっと丈夫な材料を用いて、人工合成系をつくらなければならないのである。

V 人工光合成系のデザイン

水を太陽光で分解して水素をとり出す人工光合成系をつくるに当たって、植物の光合成から学ぶべきことをまとめると、つぎようになる。

1. 太陽光（可視光）は水に吸収されないの
で、効率よく吸収する色素を増感剤として
選ぶ必要がある。太陽光のエネルギースペ

クトル（図1）を考慮に入れ、理論的な計算をすると、最も効率の高い増感剤は700—800 nmの波長の光を吸収する青または緑色を呈するものであることがわかる。700 nm付近の光をもっともよく吸収する天然のクロロフィルは、この点からみても理想的な増感剤である。これに対して、紫外部に近い短波長の光しか吸収しないものは増感剤として適当ではない。また、増感剤は、光を吸収して分解するものではなく、繰り返し用いられる安定なものでなければならない。

2. 増感剤が光を吸収して励起状態になり、
電子を水やその他の分子に移動させて電荷
分離状態をつくっても、この状態がふたたび
逆反応によってもとに戻るようなことにな
れば、反応効率は減少する。光合成系の
ような、電子を、不可逆的に、一方向に流
す系をつくらなければならない。
3. 水を分解して酸素と水素をつくる反応1
および2からわかるように、水素を発生さ
せるためには一度に2個の電子を水に与え
なければならない。また、酸素を発生さ
せるには、水から一度に4個の電子を奪う
ような仕組みをつくらねばならない。このよ

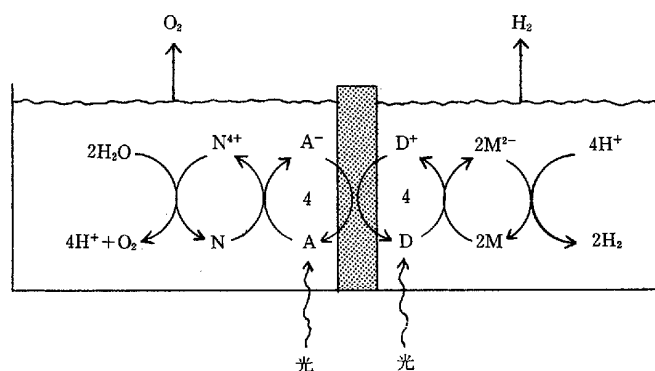


図6 人工光合成系。^{6,7)} 中央の隔膜の右側の水溶液は水素発生系、左側は酸素発生系である。DとAは増感剤で、光を吸収して励起され、それぞれ電子供与体と電子受容体として働く。MとNはそれぞれ電子と正電荷をプールする物質を示す。

うな多電子移動を行なわせるには、電子や正電荷をプールのすることのできる触媒が必要である。

このような反応を行なわせるための仮想的スキームの一つが図6^{6,7)}である。

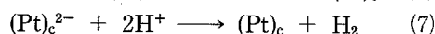
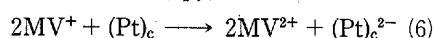
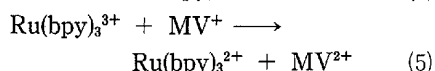
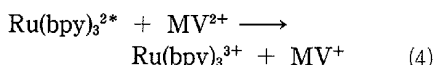
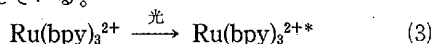
図6の反応系の右側では、着色した増感剤D (donor) が太陽光を吸収して励起状態 D^* となる。 D^* の励起電子は電子プールの役割りをする触媒Mに与えられる。電気分解における陰極のように、Mから2個の電子が同時に2個の水素イオン H^+ に与えられれば、ここで1分子の水素 H_2 が生成する。

反応系の左側では、着色した増感剤A (acceptor) が光を吸収して励起され、上のエネルギーレベルに移った電子の跡には正孔が生ずる。この正孔へ、正電荷プールになる触媒Nから電子が移り、Aは負イオンになる。この過程が繰り返されたのち、2分子の水から4電子がNに移り、酸素1分子と水素イオンが4個生成する。この水素イオンは左右の系の間の膜を通過して右側の反応系へ移り、 A^- は膜を介して D^+ に電子を与え、AとDが再生する。

この仮想反応系は、植物の光合成における光化学系(PS) I およびII と同じように働く。すなわち、図6の系の右側はPSIに、左側はPSIIに相当する。(図3参照) この人工光合成系を実現するためには、増感剤DとA、電子と正

電荷をプールし、多電荷の授受を行なえる触媒MとN、および電子と水素イオンのみを通して一方向的な電子移動を行なう隔膜、またはそれに相当するものを見いださなければならない。

現在、光分解によって水から水素を発生させる一つの方法として、つぎの一群の反応が用いられている。



ここで、 $Ru(bpy)_3^{2+}$ はDに相当する増感剤でトリス(ビピリジン)ルテニウム錯体、 MV^{2+} は図6の仮想的スキームには用いられていないが、多電子還元触媒の白金コロイド粒子 $(Pt)_c$ (図6のMに相当する)へ電子を効率よく運ぶ仲介の役割りをするメチルビオロゲンである。(図7) ルテニウム錯体は可視光($<500\text{ nm}$)を吸収して励起し、 MV^{2+} の仲介によって白金コロイド粒子に電子を与えてプールし、2分子の水素イオンに2個の電子を与えて1分子の水素を発生させる。

光合成の光化学系II(図6の左側)に相当する酸素発生反応には、いまのところ電子を与え

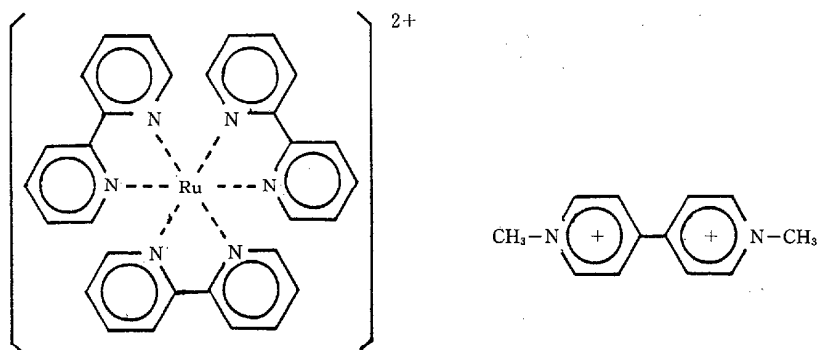
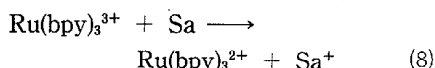


図7 トリス(ビピリジン)ルテニウム錯体(左)とメチルビオロゲン(右)。

(酸化され)易い物質 (sacrificial agent: Sa) であるアミン類やアスコルビン酸を加えて、ルテニウムの錯体を還元することが多い。



上に挙げた水素生成反応では、しかしながら、反応 4 の逆反応である反応 5 が、正反応 4 とほぼ等しい速度で進行する。すなわち、電荷分離 (反応 4) とその再結合 (反応 5) が同じ速度で進行し、均一な水溶液の中では、 MV^+ が $(\text{Pt})_6$ に電子を与える前に消滅するので、水素が発生しない。水素を発生させるためには、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ と MV^+ ができたらこれらを隔離する方法を考え、電子を一方向的に $(\text{Pt})_6$ に送り込む工夫をしなければならない。電荷分離効率をいかにして上げるかが、人工光合成系をつくるための重要な鍵である。

次節以下では、ベシクルと半導体コロイド粒子を用いた系⁸⁾について、この仮想的スキームがどこまで実現されるかについて、それぞれの概略を述べる。

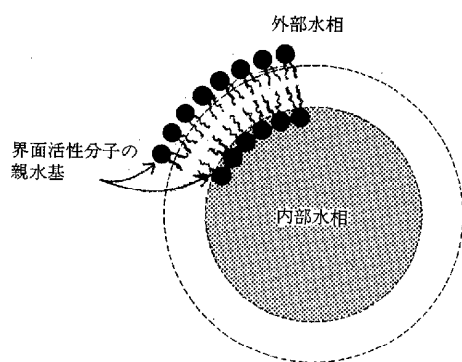


図8 ベシクルの構造。親水性の分子グループ (●) に、疎水性の長い鎖状分子が二つついた表面活性分子は、水中で、内部と外部にそれぞれ水相をもつベシクルをつくる。

VI 二分子膜ベシクル／リポゾームを用いる人工光合成系

1. ベシクル

水と親和性をもたない (疎水性) 長い有機鎖状分子 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\cdots-\text{CH}_2-$) の一端に、水に対して大きい親和力をもつ (親水性) スルホン酸塩などをつけたものを界面活性剤 (石けんが代表例) と呼ぶ。一つの親水基にアルキル直鎖が二本ついた界面活性分子を、超音波を用いて水中に分散させると、図 8 に示す構造をもつ球状、または回転楕円体の二分子膜ベシクル (vesicle) が生成する。界面活性分子が天然または合成リン脂質分子のとき、この凝集体をリポゾーム (liposome) と呼ぶ。

ベシクルは 8-10 万の分子で構成され、疎水性の鎖状分子が互いに凝集し、水との界面に親水基を配位する。これによってベシクルは内と外に二つの水相をもち、疎水性分子の相に水に不溶の有機物を「可溶化」する。石けんの分子はアルキル鎖状分子が一本で、外側にだけ水との界面をもつミセルを形成し、この内部に水に不溶の有機物 (たとえば油脂) を可溶化する。

ベシクルはミセルに比べてはるかに安定であるが、直鎖の一部にビニール、メタアクリルのような重合性の分子グループを導入してベシクルをつくり、そのあとでこのグループ同士を光を照射して重合させると、ベシクルの安定度は飛躍的に増加する。⁹⁾

2. ベシクルを用いる利点

ベシクルを用いると、二分子膜で隔離された二つの水相ができるので、それぞれの水相に水素発生系と酸素発生系を分離してもつ人工光合成系をつくることのできる。これは、植物のシラコイド膜の内側と外側にそれぞれ酸素発生系 (水の酸化) と還元系があるのとよく似ている。

ベシクルの水との界面に並んだ親水基が、水中でイオンに解離して負イオンまたは正イオン

になる場合、ベシクルの表面はそれぞれ負または正に帯電する。これがベシクルの第二の特性である。したがって、水相にイオン種がある場合、イオンとベシクル界面の電荷の符号(正または負)が同じであれば反発力のため近接が妨げられ、電荷の符号が異なれば近接が促進される。このようにして、内外両水相に存在する分子間、または水相と二分子膜内部にある分子間の反応を、ベシクルの表面の電荷を選ぶことによって制御することができる。

第三の利点は、水の光分解反応に与かる増感剤(色素)、電子リレー分子(たとえばメチルピオロゲン)、電子受容性分子などを、界面活性分子の一部に化学的に結合させたものを合成することができることである。

以上挙げたベシクルの特性、利点を活用して、種々の界面活性分子を用いたベシクルが作られ、人工光合成系をつくる試みが行われている。ここではそれらの詳細に立ち入らないので、詳細については総説^{8, 10-13)}を参照していただきたい。

3. ベシクル内の電子移動

植物の光合成系の内部の、もっとも重要でかつもっとも精巧な機能は、反応中心ⅠとⅡへ太陽エネルギーが集中的に伝達され、励起されると、シラコイド膜の内側で水から電子が奪われ、この電子が光化学系ⅠとⅡを経て、膜の外側へ一方向的に送られることである。これは、反応中心ⅠとⅡを連結する種々の酵素系があるためである。ベシクルを用いる系でも、光合成系に比べればはるかに単純ではあるが、光照射によって、電子を一方に流すことができる。たとえば、クロロフィルを含むベシクルの内部水相に電子受容性の化合物を、外部水相に電子供与性の化合物を配してクロロフィルを光によって励起すると、電子供与体からの電子が内部水相の電子受容体へ向けて流れることが観測されている。¹⁴⁾しかし、このような単純で低効率の系は実用にはならない。もっと効率のよい、反応

中心類似系が必要である。

反応中心に類似した機能をもつ化合物についての研究の一例を挙げよう。もっとも簡単なものとしては、光増感剤としてのポルフィリン(P)と電子受容体としてのキノン(Q)を種々の長さのメチレン鎖で連結した化合物¹⁵⁾



で、Pを光で励起すると、電荷分離状態の



が一時的に生成する。電荷分離状態の寿命と、メチレン基($-CH_2-$)の数(n)、PとQの種類との関係をしらべることによって、もっとも寿命の長い、すなわちもっとも効率のよい化合物の組をつくることができる。

VII 半導体コロイド粒子を用いる人工光合成系

1. 半導体による電荷分離

1972年、藤嶋と本多¹⁶⁾が半導体である酸化チタン(TiO_2)と白金板を水に浸して電極とし、酸化チタンに光を照射すると、水の分解が起こり、白金極(陰極)から水素が発生することをみつけて以来、半導体を用いる太陽エネルギーの電気および化学エネルギーへの変換の研究が広く行われている。

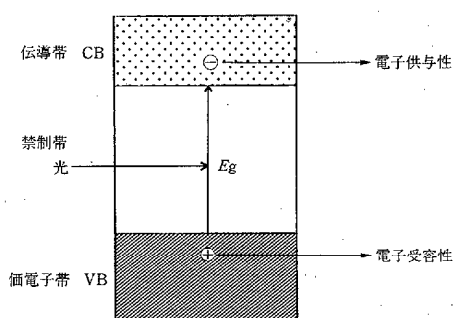


図9 半導体のエネルギー構造図。光を吸収すると、価電子帯(VB)から伝導帯(CB)へ電子が励起される。

半導体には、図9に模式的に示すように、電子の充填されている価電子帯 (VB) と電子が入っていない伝導帯 (CB) とがあり、この二つのエネルギー領域の間には一定のエネルギー幅をもつ禁制帯がある。禁制帯のエネルギー幅をバンド・ギャップ・エネルギー(E_g)と呼ぶ。

半導体が E_g に等しいエネルギーをもつ光を吸収すると、電子はVBからCBへ移動し、VBには正電荷が残り、正孔が生ずる。光吸収によって、半導体中には電荷分離が起こったことになり、この電子を外部へ伝線でとり出せば電気が得られる。これが太陽電池の原理である。

半導体が光を吸収して、VBからCBに上げられた電子は、光を吸収して励起状態になった分子における電子と同様、ほかの分子へ電子を与える力(電子供与性、すなわち還元力)が強く、VBにできた正孔はほかの分子から電子を受け入れる力(電子受容性、すなわち酸化力)が強い。

半導体は、ベシクルをつくる有機化合物に比べて物理的、化学的に安定で、つくるのに面倒な操作もいらず、価格も安く、 E_g に相当するエネルギーをもつ光の吸収量も大きい。しかも、半導体を粉碎して微粒(径 ~ 10 nm)のコロイド粒子にすれば、表面積、すなわち受光表面積を飛躍的に大きくすることができる。半導体はこのように多くの利点をもっているので、光によって分離された分子と正孔を効率よく利用することができれば、すぐれた人工光合成系をつくるのは夢ではない。

しかし実際には、半導体中で光によって分離された電荷は、このままではすぐ再結合してしまうため、電荷分離の収率は低く、また、コロイド粒子を水中に安定に分散させておくのも容易ではない。現在、人工光合成系のための基礎研究によく用いられている酸化チタンは、安価で無公害であり、化学的にも安定な半導体であるが、その E_g の値は電子ボルト(eV)単位で表わすと3.0で、このエネルギーは400 nm以下の波長の紫外光に相当する。太陽光で化学反応を起させるには、700–800 nmの赤い光を吸収する系がもっとも効率がよいことを先に

述べたが、太陽光エネルギーのわずか5%以下しか含まれない紫外光しか吸収しない酸化チタンは、このままでは実用的な太陽エネルギー変換には用いられない。

酸化チタンのほかよく用いられる半導体には硫化カドミウム (CdS ; 2.4 eV)、三二酸化鉄 (Fe_2O_3 ; 2.2 eV)、セレン化カドミウム (CdSe ; 1.7 eV) (かっこ内の数字は E_g の値で、この値が小さくなれば、吸収する光の波長は大きくなる) などがあるが、たとえば E_g の小さいCdSは、VBにできる正孔によって半導体自身が酸化され、分解するなどという欠点がある。 E_g が小さく、したがって長波長の可視光を吸収し、化学的に安定で無公害、しかも価格が安いという条件を兼ね備えたものは今のところみつからない。しかし、酸化チタン用いて、いろいろな興味ある研究が行なわれているので、つぎにはそのうちの二三について概略を述べる。

2. 酸化・還元触媒をつけた半導体粒子

前節で述べたように、半導体に光を照射して一時的にVBの電子を高いエネルギーのCBに励起しても、そのままでは再びもとに戻る確率が高い。ところが、酸化チタンの微粒子表面に、水素を発生させるよい電極材料である白金(Pt)と、酸素を発生させるのにもっともよい電極材料として知られている配化ルテニウム(RuO_2)をつけると、分離された電子と正孔の再結合速度がいちぢるしく遅くなり、したがって電荷分離の収率(吸収した光のエネルギー当りの正負電荷対の数)は飛躍的に大きくなる。

白金と酸化ルテニウムを表面につけた酸化チタンの微粒コロイド粒子を水中に分散させ、電子供給源としての有機化合物Dを水に溶解させる。(図10) この系に、酸化チタンの E_g に相当する400 nm以下の波長の紫外光を照射すると、還元触媒の白金から水素が発生する。^{17–19)}これは、酸化チタンのVBから光のエネルギーによってCBに励起された電子が微粒子表面にある白金に、VBに残った正孔は酸化ルテニウムにそれぞれ

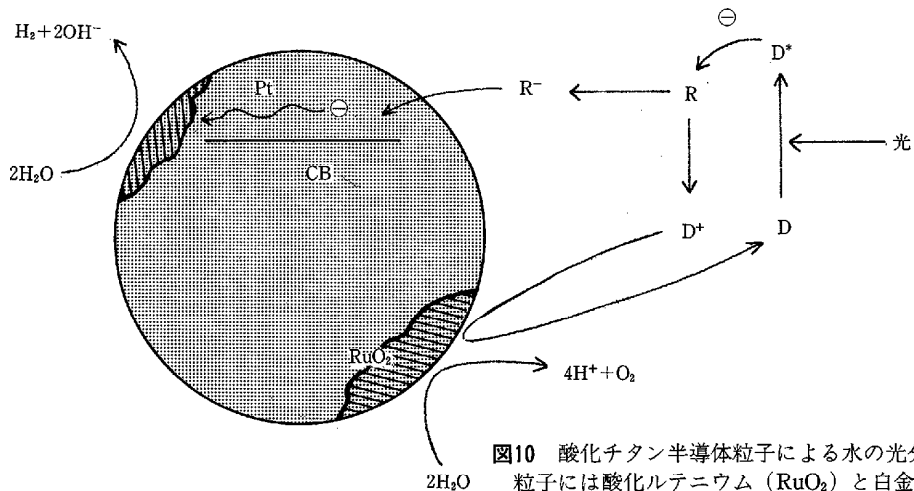


図10 酸化チタン半導体粒子による水の光分解。¹⁷⁻¹⁹⁾

粒子には酸化ルテニウム (RuO_2) と白金 (Pt) が触媒としてつけられている。酸化チタンが光を吸収してできる電子と正孔は両触媒によって分離され、水を還元して水素をつくり、有機物を酸化する。

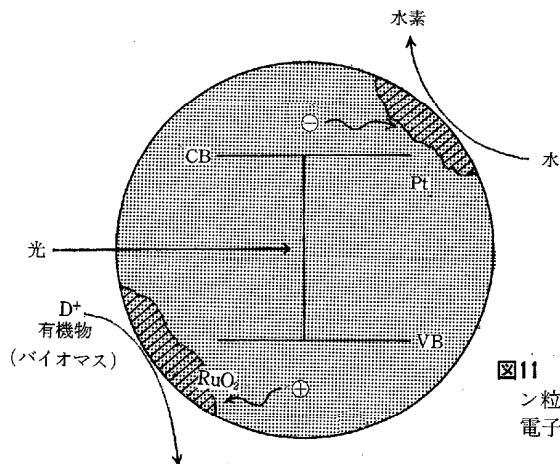


図11 増感剤を含む水溶液に分散させた酸化チタン粒子による水の光分解。^{20, 21)} Dは増感剤、Rは電子伝達 (リレー) 分子。

プールされるので、電子供与体からの電子が酸化ルテニウムに移り、それにともなって白金にプールされた電子の2個が1分子の水に供与されたためである。有機化合物Dは、電子を失なって酸化され、水素イオン (H^+) と二酸化炭素を発生する。

川合と坂田¹⁷⁻¹⁹⁾ は、電子供与体Dとして種々の有機化合物 (アルコール、砂糖、澱粉、セルロースなど) のほか、動植物性廃棄物 (バイオマス) を用いても、水から水素をつくり出せることをみつけている。バイオマス処理とともに、太陽エネルギーの化学的変換を行える一石二鳥

のアイデアである。しかし、酸化チタンは紫外光しか吸収しないので、この方法をすぐ太陽エネルギーで実用化するのは困難である。

酸化チタンのコロイド微粒子を用いて、可視光によって水を分解し、水素を発生させるために、Grätzel たち^{20, 21)}は図11のような方法を提案している。この方法では、白金と酸化ルテニウム触媒をつけた酸化チタン微粒子を、増感剤(D)として働くルテニウム錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)と、電子リレー(R)として働くメチルビオロゲン(MV^{2+})(反応3-7参照)を含む水溶液中に分散させる。この系に太陽光を照射すると、可視光の一部はルテニウム錯体(D)に吸収され、励起された錯体から放出される電子はRによって運ばれ、酸化チタン粒子の伝導帯CBに注入される。この電子は、粒子表面にある白金触媒にプールされ、ここで水が還元されて水素を発生する。いっぽう、電子を失なって酸化されたルテニウムの錯体(D^+)は、酸化ルテニウム触媒を介して水から電子を奪い、Dに戻るとともに、水が酸化され、水素イオン(H^+)と酸素が発生する。

この系で、ルテニウム錯体に直鎖状のアルキル(C_{12})化合物を化学結合させて酸化チタン粒子表面に固定すると、光で励起されたルテニウム錯体から電子が直接酸化チタンに注入されるので、電子リレーの役割りをするメチルビオロゲン(MV^{2+})は不要になる。

半導体微粒子を用いて水を光分解する方法は、複雑な構造をもつ有機化合物から成るベシクル膜を用いるより簡便であり、収率も大きい。しかし、いまだ実験室段階のもので、実用化に漕ぎつけるまでには多くの実験を重ねたり、新しい半導体を開発しなければならない。前途にはまだいくつかの解決しなければならない問題があるとはいえ、ここ十数年間に、以前はなかば空想的と考えられていた太陽光(可視光)による水の光分解の実現が、化学者の手の届くところのまですべて達成しているのは確実である。

VIII そのほかの太陽エネルギーのその他の変換

太陽光スペクトル(図1)の波長の短い部分(可視光)のエネルギーを変換する方法としては、以上述べた人工光合成系による化学的変換のほかに、電気エネルギーおよび熱エネルギーへの変換がある。また、もっとも手軽な化学的変換としては、植物の力を借りるバイオマスへの変換がある。これらの変換についても、対比上その概略を述べておくことが必要であろう。

1. 電気エネルギーへの変換

太陽エネルギーを電気エネルギーに変換するための電池には大きく別けて二つの型がある。その一つは、太陽電池(solar cell)として知られるpn-半導体接合体で、光ヴォルタ電池(photovoltaic cell)と呼ばれるものである。²²⁾ この型の電池は、1958年以来人工衛星の電源用として用いられており、このごろは無人の燈台や街燈、さらには電卓やおもちゃにまで広く電源として普及している。これらの電池の価格はまだ高いが、わが国では低価格のアモルファス(無定形)シリコン(硅素)を用いて、大きな面積の電池をつくる研究がさかに行われており、一般に用いられるようになるのもさほど遠い将来ではないだろう。シリコンのほか、 CuInSe_2 , CdTe , GaAs 半導体を用いる太陽電池が実用化研究の対象になっている。²³⁾ 同じ型に分類されるものとしては、光を照射した半導体と溶液界面の光起電力を利用する湿式のものがあるが、上に述べた乾式のものとは異なり、実用にはなっていない。

第二の型の電池は、光ガルバニ電池(photo-galvanic cell)である。²⁴⁾ これは、光化学反応を起こす溶液に電極を入れて電流を得ようとするもので、古くから研究が行なわれている。²⁵⁾ この型の電池はまだ研究室の域を出ないが、半導体を用いないので、簡単につくることのできる利点がある。

電気エネルギーは極めて便利で、輸送の容易

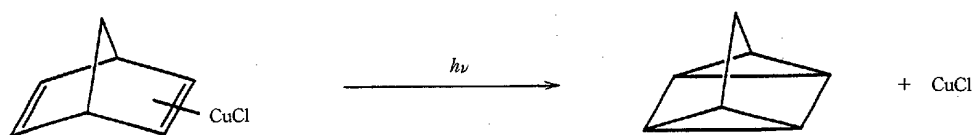


図12 ノルボルナジエン-塩化第一銅錯体(左)の光原子価異性化反応。生成するクワドリシクラン(右)は、触媒によってもとのノルボルナジエンに戻り、このときひずみエネルギーとして保有していたエネルギーを熱として放出する。

なエネルギーであるが、その最大の欠点は貯蔵のむずかしいことである。(しかし、高温超伝導体が実用化されればこの問題は解決される。)太陽光は、時間(夜と昼)と天候に支配されるので、貯蔵できないことはいまのところ致命的な欠陥である。これに対して、化学エネルギー(水素)に変換すれば、貯蔵することも、輸送することも容易である。

2. 熱エネルギーへの変換

光を吸収すると分子は励起するが、通常はほかの分子に励起した電子を与えるようなことをしない限り、この電子は熱または蛍光としてエネルギーを放出して、もとの状態に戻る。

特定のある化合物では、光によって与えられた励起エネルギーを放出しないで、このエネルギーを分子構造のひずみのエネルギーとして保持する。²⁶⁾ ノルボルナジエンがその一例であり、その塩化第一銅とのゆるい錯体を図12の左側に示す。この錯体は、350 nm 以下の波長の光を吸収して、図12の右側のクワドリシクランに変化する。この二つの化合物では、分子を構成する原子の相対的な位置は変化していないが、原子間の結合様式、すなわち原子間距離が変化するため分子内にひずみを生じ、クワドリシクランはノルボルナジエンに比べ高いエネルギーの、準安定状態にある。クワドリシクランは、適当な触媒(ロジウム)を用いると、もとの安定なノルボルナジエンに戻り、このとき1 kg当たり約1.2 kcal の熱を放出する。したがって、光エネ

ルギーは熱エネルギーに変換され、貯蔵される。

ノルボルナジエンのように、光によって原子価異性化反応をする化合物は特殊なものであり、数も限られている。知られている化合物は、いずれも波長の短い紫外光しか吸収しないので、太陽エネルギー変換にはこのままでは適当でない。図12に挙げた塩化第一銅との錯体生成も、吸収光の波長を長波長側に移動させるための一策である。このほか、ノルボルナジエンを化学的に修飾して、吸収光の波長を長波長側へ移動させる試みも行なわれている。

3. バイオマス変換²⁷⁾

石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料も、もとをたざせば過去の光合成生産物である。われわれはこのほか、光合成生産物である薪、食料、繊維などを消費しているが、全世界の年間燃料供給量の約1/7が木材、農業廃棄物、牛・馬糞などのバイオマスでまかなわれている。この量は、一日2000万バレルの石油に相当する。伐採された木材の約半分は、炊事と暖房に用いられている。このような使われ方は、おもに発展途上国に限られているが、無計画な土地開拓とあいまって、長期にわたるバイオマスの過剰使用は、環境問題にも次第に深刻な影響を与えている。太陽エネルギーのもっとも手近かな変換、利用方法は、植物の光合成生産物であるバイオマスを用いることであるが、上に述べた現状を考えて、慎重に計画を立てなければならない。

バイオマス利用のおもな目的は、セルロース

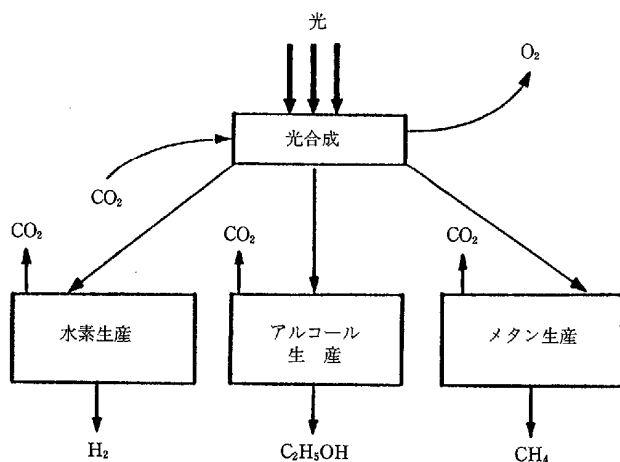


図13 バイオマス変換。

を化学または酵素処理したのち、微生物を利用して蛋白質を生産したり、アルコール、メタン、水素などの燃料を得ることである。(図13) バイオマスの利用は、したがって、微生物学の問題である。また、バイオマス利用では、生産性の高い植物を育てることもたいせつな課題である。植物の生産性を高めることは、石油の消費を減少させることにつながるのである。

IX おわりに

太陽光のエネルギーを化学反応を起こすためのエネルギーとして用い、植物の行なっている光合成の原理を真似て、水から水素を得ようとする化学的変換の考え方と方法、および代表的な研究の概略を中心に述べた。

20世紀の石油文明は、現状のままでは地球の環境を危機的状態におとしいるのではないかと心配されている。現に、空は汚れ、海はにごり、野性の植物や動物は減少している。原子核分裂や核融合で得られる原子力エネルギーを含めて、人類はできるだけ多様なエネルギー源をもつことが必要であるが、いまだに理想的なエネルギー源を手にしていない。理想に近いと考えられるのが、太陽エネルギーである。

太陽エネルギーは、電気として、または熱と

しても変換されるが、化学者にとって畏敬に近い魅力を感じさせるのが、植物の光合成による化学的変換である。その驚くばかり精巧な機能をつくり上げるのに植物が何億年もかけたものを、人間が一朝一夕で真似できる筈はないだろうが、研究は着実に進展している。まだ実用化にはほど遠いものが多いが、化学者の構想と、努力の一端を理解していただければ幸いである。

残念なことは、石油価格が上昇すると人々は代替エネルギーの開発に強い関心をよせるが、いったん危機的状況がみかけ上緩和すると、ふたたび石油浪費社会に逆戻りすることである。現在、「内需拡大」のかけ声のもとで、浪費的ともいえる消費の時代に入っているようにも見えるが、政治、経済の分野でも、目先だけのことにとらわれず、もう少し先の地球の姿を考えるべきではないだろうか。

日本政府は、地球規模の環境問題を1989年の日本外交の柱の一つにし、9月には東京で「地球環境保全に関する国際会議」を開く方針をもっている。この国際会議を、「世界に貢献する日本」の単なるアドバルーンにするだけでなく、これを機に、広い視野と洞察力をもった具体的な方針を打ちだしてもらいたい。この小文には、このような熱い期待もこめられている。

引用文献

- 1) M. P. Thekaekara and A. J. Drummond, *Nature, Phys. Sci.*, 1971, **229**, pp. 6-9.
 - 2) 柴田和雄、「太陽エネルギーの生物・化学的利用」、柴田和雄、今村昌、池上明編著、学会誌刊行センター／学会出版センター、(1978)、pp. 7-14.
 - 3) M. Hoshino, K. Ikehara, M. Imamura, H. Seki, and Y. Hama, *Photochem. Photobiol.*, 1981, **34**, pp. 75-81.
 - 4) M. Hoshino, K. Ikehara, M. Imamura, and Y. Hama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1983, **56**, pp. 208-211.
 - 5) 今村昌、星野幹雄、「太陽エネルギーの生物・化学的利用Ⅲ」、柴田和雄、池上明、山田瑛編著、学会誌刊行センター／学会出版センター、(1981)、pp. 120-129.
 - 6) J. R. Bolton, *Science*, 1978, **202**, pp. 705-711.
 - 7) J. Bolton and D. O. Hall, *Ann. Rev. Energy*, 1979, **4**, pp. 353-401.
 - 8) M. Imamura, "Biomass Handbook", O. Kitani and C. W. Hall, Ed., Gordon and Breach, 印刷中.
 - 9) J. H. Fendler, *Science*, 1984, **223**, pp. 888-894.
 - 10) J. H. Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry, Characterizations and Applications of Micelles, Micromulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host - Guest System and Polyions", 1982, Wiley, New York.
 - 11) J. K. Thomas, "The Chemistry of Excitation at Interfaces", American Chemical Society Monograph, 181, 1982, American Chemical Society, Washington, D. C.
 - 12) T. Matsuo, *J. Photochem.*, 1985, **29**, pp. 41-54.
 - 13) 松尾拓、「光エネルギー変換」、高分子錯体研究会編、学会出版センター (1983)、pp. 65-98.
 - 14) W. E. Ford and G. Tollin, *Photochem. Photobiol.*, 1983, **38**, pp. 441-449.
 - 15) T. A. Moore, et al., *Nature (London)*, 1984, **307**, pp. 630-632.
 - 16) A. Fujiishima and K. Honda, *Nature (London)*, 1972, **238**, pp. 37-38.
 - 17) T. Kawai and T. Sakata, *Nature (London)*, 1980, **286**, pp. 474-476.
 - 18) T. Sakata, *J. Photochem.*, 1985, **29**, pp. 205-215.
 - 19) 川合知二、坂田忠良、現代化学、1981, No. 1, pp. 52-60.
 - 20) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**, pp. 376-384.
 - 21) E. Borgarello, J. Kiwi, E. Peizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *Nature (London)*, 1981, **289**, pp. 158-160.
 - 22) 藤嶋昭、本多建一、竹原喜一郎、化学総説 No. 12, 1976, pp. 77-120.
 - 23) K. Zweibel, *Chemical and Engineering News*, 1986, pp. 34-48.
 - 24) 重原淳孝、土田英俊、「光エネルギー変換」高分子錯体研究会編、学会出版センター (1983)、pp. 193-216.
 - 25) E. Rabinowitch, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, pp. 551-559; 560-566.
 - 26) 安福克敏、「光エネルギー変換」高分子錯体研究会編著、学会出版センター、(1983)、pp. 245-264.
 - 27) D. O. Hall, 「太陽エネルギーの生物・化学的利用Ⅲ」、柴田和雄、池上明、山田瑛編著、学会誌刊行センター／学会出版センター (1981)、pp. 1-23.
- (引用文献としては、総説的なものをおもに挙げた。)